

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002178

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-157711
Filing date: 27 May 2004 (27.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 5 月 2 7 日
Date of Application:

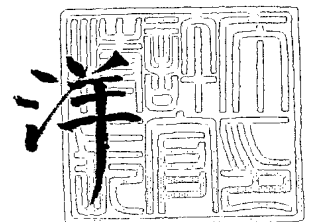
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 5 7 7 1 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 5 7 7 1 1]

出 願 人 日 本 製 紙 ケ ミ カ ル 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 NPC5282MH
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F255/00
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社開発
 研究所内
 【氏名】 戸田 佐苗
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社開発
 研究所内
 【氏名】 薄井 一裕
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社開発
 研究所内
 【氏名】 藤高 央全
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社開発
 研究所内
 【氏名】 藤野 謙一
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社開発
 研究所内
 【氏名】 廣瀬 隆行
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社開発
 研究所内
 【氏名】 岡山 健勝
【特許出願人】
 【識別番号】 502368059
 【住所又は居所】 東京都千代田区五番町 5 番地 1
 【氏名又は名称】 日本製紙ケミカル株式会社
 【代表者】 町原 晃
【代理人】
 【識別番号】 100074572
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河澄 和夫
 【電話番号】 03-3911-5499
【選任した代理人】
 【識別番号】 100126169
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小田 淳子
 【電話番号】 03-3911-5499
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012553
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0215587

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

メタロセン系触媒の共存下に得られたことを特徴とする融点が 5 0 ~ 1 3 5 ℃ のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物 (A) でグラフト変性された重量平均分子量が 1 5 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の変性プロピレン系ランダム共重合体組成物であり、かつこの組成物中に (A) が、0 . 2 ~ 5 0 重量%含有されていることを特徴とする変性ポリオレフィン水性樹脂組成物。

【請求項 2】

メタロセン系触媒の共存下に得られたことを特徴とする融点が 5 0 ~ 1 3 5 ℃ のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物 (A) 、 (メタ) アクリル酸化合物 (B) でグラフト変性された重量平均分子量が 1 5 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の変性プロピレン系ランダム共重合体であり、かつこの組成物中に (A) 、 (B) が各々 0 . 1 ~ 2 0 重量%、0 . 1 ~ 3 0 重量%含有されていることを特徴とする変性ポリオレフィン水性樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、界面活性剤及び塩基性物質を含む請求項 1 乃至請求項 2 記載の変性ポリオレフィン水性樹脂組成物

【書類名】明細書

【発明の名称】変性ポリオレフィン水性樹脂組成物およびその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリプロピレンをはじめとする各種難付着樹脂成型品を塗装する際に使用する変性ポリオレフィン水性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、プライマー、塗料、インキ、該成型品を他の基材と接着する際の接着剤用途に適した変性ポリオレフィン水性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、安価で成型性、耐薬品性、耐水性、電気特性など多くの優れた性質を有するためシート、フィルム、成形物等として近年広く採用されている。しかし、ポリオレフィン基材は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性樹脂と異なり非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が困難である。

【0003】

そのため、塗装前処理剤あるいは接着剤として、不飽和カルボン酸及び／またはその無水物等の酸を用いて変性したプロピレン系ランダム共重合体が提案されており、ホットメルト系、溶剤系として提供されている。近年、環境問題の観点から溶剤系は水系へと移行しており、ポリオレフィン基材に付着する水性樹脂組成物が（特許文献1）等で開示されている。しかし、従来の水性化原料樹脂は、チーグラ－・ナッタ触媒を用いて製造されるため、一般的に精密な分子量・モノマー組成の制御が難しく、従って、得られたプロピレン系ランダム共重合体の分子量分布は広くなる上、低分子量でエチレン成分が比較的多い構造等が存在する。このため、ポリオレフィン基材への付着性、耐水性、耐ガソール性、耐ブロッキング性が低下する問題があった。これらの改善を目的として、（特許文献2）、（特許文献3）等で開示されているように、架橋剤を添加する方法があるが、ポリウレタン系あるいはビニル系水性樹脂等の他樹脂を混合するため、ポリオレフィン基材に対する付着性に問題がある。

【0004】

加えて、近年、基材へ塗布した後の乾燥・焼付け工程時のエネルギーと時間の削減ために、水性樹脂組成物の低温焼付対応やハイソリッド化が重要視されている。低温焼付条件はさらに厳しくなる方向にあり、60℃を条件とする場合も出てきている。

【0005】

低温焼付に対応する手段の一つとして原料のポリプロピレン系ランダム共重合体の軟化温度を下げる方法が有効であるが、近年、メタロセン触媒を用いて分子量分布が非常に狭（ $M_w / M_n = \text{約} 2$ 以下）く、融点（ T_m ）が低いプロピレン系ランダム共重合体が製造されるようになった。（特許文献4）ではメタロセン触媒発底のプロピレン系ランダム共重合体を塩素化、酸変性し、低温焼付（80～90℃）に適した水性樹脂組成物を得ている。

【0006】

（特許文献4）のような塩素系樹脂は非塩素系樹脂に比べ融点が低いため、その水性樹脂組成物は低温焼付に適しているが、最近の環境意識の高まりにより、低温焼付に適した非塩素系の水性樹脂組成物が望まれている。（特許文献5）では、メタロセン触媒発底のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を酸変性し、ヒートシール性に優れた水性分散体を得ているが、主成分がエチレンであるためポリプロピレン等の他のポリオレフィン基材に対しては十分な付着性が得られていない。

【0007】

また、（特許文献6）では、チーグラ－・ナッタタイプまたはメタロセンタイプ触媒発底のプロピレン単独重合体または共重合体ワックスを α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性し、その水性分散体を得ている。不飽和カルボン酸及び／またはその無水物で変性されたプロピレン系ランダム共重合体の水性樹脂組成物は前記の通り、オレフ

イン系基材への付着性を有しているが、ポリオレフィン骨格の減成（低分子量化）を引き起こすため、オレフィン系基材への優れた付着性は得られず、耐ガソリン性、耐ガソホル性、耐湿性は不十分である。さらに、乾燥塗膜にはタックがあり、例えばフィルム形状の基材表面に、酸変性ポリオレフィン水性樹脂組成物を塗布乾燥して塗膜を形成した後巻き取ると、塗膜表面のゴミの付着や、巻き取り後のブロッキングといった問題が避けられなかった。また、一般に酸変性ポリオレフィン水性樹脂組成物は、他樹脂との相溶性に乏しく、塗装のための塗料や印刷用のインキの製造に際し、混合可能な他樹脂が限定される結果、十分な性能の塗料やインキあるいは接着剤などを製造するのが難しいという問題点があった。

【0008】

【特許文献1】特開平6-256592号

【特許文献2】特開2002-80686号

【特許文献3】特開平6-145286号

【特許文献4】特開2003-327761号

【特許文献5】特開2001-106838号

【特許文献6】特開2001-504542号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、非極性基材、特に難付着性あるいは表面処理されていない非極性基材に対する付着性が優れ、融点が低く低温焼付やハイソリッド化に適し、かつ耐ブロッキング性、耐水性、耐ガソホル性、他樹脂との相溶性の良好な非塩素系変性ポリオレフィン水性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討した結果、メタロセン系触媒を重合触媒として得られたプロピレン系ランダム共重合体のうち、示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が50～135℃であるものを原料樹脂として、不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物（A）単独、もしくは（メタ）アクリル酸化合物（B）を加えてグラフト変性して得られることを特徴とする水性樹脂組成物を用いることによりその目的を達成し得ることを見だし、本発明を成すに至った。

【0011】

即ち、本発明は、

（1）メタロセン系触媒の共存下に得られたことを特徴とする融点が50～135℃のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物（A）でグラフト変性された重量平均分子量が15,000～200,000の変性プロピレン系ランダム共重合体組成物であり、かつこの組成物中に（A）が、0.2～50重量%含有されていることを特徴とする変性ポリオレフィン水性樹脂組成物。

（2）メタロセン系触媒の共存下に得られたことを特徴とする融点が50～135℃のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物（A）、（メタ）アクリル酸化合物（B）でグラフト変性された重量平均分子量が15,000～200,000の変性プロピレン系ランダム共重合体組成物であり、かつこの組成物中に（A）、（B）が各々0.1～20重量%、0.1～30重量%含有されていることを特徴とする変性ポリオレフィン水性樹脂組成物。

（3）さらに、界面活性剤および塩基性物質を含む（1）乃至（2）記載の変性ポリオレフィン水性樹脂組成物。

に関するものである。

【発明の効果】

【0012】

メタロセン触媒を重合触媒として製造した低融点プロピレン系ランダム共重合体の特徴と

して、従来のチーグラ-ナッタ触媒を用いたものよりも分子量分布が非常に狭い(M_w / M_n = 約2以下)ことが知られていた。本発明により、それを不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性したプロピレン系ランダム共重合体も、同様に分子量分布が非常に狭いことが判明した。また、変性時に不飽和カルボン酸誘導体及び/またはその無水物(A)に加え(メタ)アクリル酸化合物(B)を併用することで、他樹脂との相溶性の向上とポリオレフィン骨格の減成による低分子量化を防ぐことができた。

【0013】

上述のように、メタロセン触媒を用いて分子量分布を狭くし低分子量体を減らし、規則的な結晶性を利用し、結晶性を維持しつつ低融点化したことにより、本発明の変性プロピレン系ランダム共重合体は、付着性、ブロッキング性に優れ、その水性樹脂組成物は、

【0014】

従来品以上のオレフィン系素材との付着性、耐ブロッキング性、耐水性、耐ガソール性を兼ね備えている

【0015】

さらに、水性化工程での熔融粘度増加による分散不良が起こったり、得られた最終製品の粘度が上がったりすることがないため、作業性が良くハイソリッド化にも適し、また、60~90℃の低温焼付条件でも基材への付着性が優れることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の被着材となる非極性樹脂とはポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体のシート、フィルム形成物を指す。本発明の水性樹脂は、これらの基材がプラズマ、コロナ等による表面処理がなされていない難付着性のものであっても使用できることを特徴としているが、表面処理されている基材であっても同様に使用できる。

【0017】

本発明で用いるプロピレン系ランダム共重合体は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて、主成分であるプロピレンと、モノマーである他の α -オレフィンを共重合して得られた共重合体である。

【0018】

他の α -オレフィンとしては、エチレン又は炭素数4以上のオレフィンからなる群から少なくとも1種を選択することができる。炭素数4以上のオレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。これらを用いるとプロピレン系ランダム共重合体を低融点化することができる。

【0019】

本発明で用いるプロピレン系ランダム共重合体の融点(T_m)は、示差走査型熱量計(DSC)で測定した値が、共重合体としては比較的低い50~135℃である。融点が、135℃より高いと変性後の樹脂の熔融粘度が増加し、水性化工程における作業性が低下する。また、50℃より低いと結晶性が消失し、素材への付着性、耐ブロッキング性、耐水性、耐ガソール性が低下する。

本発明におけるDSCによる T_m の測定は、セイコー電子工業製DSC測定装置を用い、約10mgの試料を200℃で5分間融解後、-60℃まで10℃/minの速度で降温して結晶化した後に、更に10℃/minで200℃まで昇温して融解した時の融解ピーク温度で評価した。

【0020】

本発明で求められる共重合体樹脂の物性は、高結晶性かつ低融点である。高結晶性だと融点が高いというのが一般的なので、高結晶性で融点が高いという、相反する物性を同時に実現するため、本発明においては特にメタロセン触媒を用いた共重合体を用いることが好適である。

【0021】

メタロセン触媒と並んで一般に用いられるチーグラ-ナッタ触媒を用いて共重合体を

製造した場合は、以下の問題が生じる。チーグラー・ナツタ触媒は、マルチサイト触媒であり、触媒活性点が不均一であるために 1) 結晶性、2) 分子量分布について本発明が解決しようとする課題に対し悪影響を与える。1) は完全なアイソタクティック性の制御、シンジオタクティック性の制御、あるいは立体規則性を任意に制御することが困難であることを意味する。その結果、結晶性に偏りが生じ、高分子鎖中に低結晶性部位と高結晶性部位が存在することとなる。低結晶性部位は凝集力が低く、付着力低下の原因となる。また、高結晶性部位が残存するため融点が高い。低融点化するためには、結晶性を崩す必要があるが、チーグラー・ナツタ触媒を用いて製造した共重合体は、結晶性に偏りがあるためバランス良く結晶性を崩すことができず、共重合体の物性に大きな影響を与える。故に、融点を下げるためにはエチレン等の他成分を加える必要が生じる。しかし、共重合体中にポリプロピレン以外の成分が多く混在すると、付着性等に問題を生じ、本発明の目的を達成できない。2) は低分子量体から高分子量体まで非常に分子量分布の広い重合体が合成される事を意味する。その結果、低分子量体が付着力低下、タックの発現を招く。

【0022】

それに対し、メタロセン触媒は、シングルサイト触媒であり、触媒活性点が均一であるために 1) 結晶性、2) 分子量分布について、本発明が解決しようとする課題に対し好影響を与える。1) は完全なアイソタクティック性、シンジオタクティック性を任意に制御できることを意味する。そのため、結晶性に偏りを生じさせることが無く、均一な重合体を得られ、付着力低下の原因となる低結晶性部位が生じる可能性が低い。さらに、1) は立体規則性を任意に制御することが容易であることも意味し、低融点化するために結晶性を崩す際も、結晶性に規則性があるため他の成分を添加することなくバランスよく崩せ、結果としてある程度結晶性を維持しつつ融点を下げることができる。また、他成分を併用する場合も、規則的に他成分を導入することができるので、少ない添加量で融点を下げることができる。2) は非常に分子量分布の狭い重合体が合成される事を意味する。その結果、低分子量体を生じることが無く付着力低下、タックの発現を招かない。従って、本発明の課題を解決するために用いる触媒は、メタロセン触媒が好適である。

【0023】

本発明で用いるメタロセン触媒は、公知のものが使用できる。具体的には以下に述べる成分 (a) 及び (b)、さらに必要に応じて (c) を組み合わせて得られる触媒が望ましい。

成分 (a) ; 共役五員環配位子を少なくとも一個有する周期律表 3 ~ 6 族の遷移金属化合物であるメタロセン錯体。

成分 (b) ; 化合物 (b) とメタロセン錯体 (a) を反応させることにより、該メタロセン錯体 (a) を活性化することのできる助触媒

成分 (c) ; 有機アルミニウム化合物。

【0024】

本発明で用いるプロピレン系ランダム共重合体の分子量には、特に制限はない。

【0025】

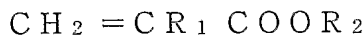
しかし、変性プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量が 15,000 ~ 200,000 となる必要があるため、プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量が 200,000 より大きい場合は、熱やラジカルの存在下で減成するなど公知の方法で分子量を適当な範囲に調整する必要がある。これらは、単独でも、複数を併用することもできる。

【0026】

本発明で用いる共重合体としては、具体的なものとして、リコセン PP (クラリアント・ジャパン (株) 製)、ウインテック (日本ポリケム (株) 製) を用いることができる。本発明で用いる不飽和カルボン酸誘導体及び/またはその無水物 (A) は、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物、フマル酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル

、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル等が挙げられ、好ましくは無水イタコン酸、無水マレイン酸である。また、(メタ)アクリル酸化合物(B)とは、分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個含む化合物であり、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、アクリルアミド等が挙げられる。これらは単独でも、あるいは混合して使用することも出来、その混合割合は自由に設定することが出来る。特に、下記一般式で示される(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上の化合物を、20重量%以上含むものが好ましい。(メタ)アクリル酸化合物(B)を併用することで、不飽和カルボン酸誘導体及び/またはその無水物(A)変性による低分子量化を防ぐことができ、さらには(A)単独変性に比べ、他樹脂との相溶性が向上する。

【0027】



(式中、 $\text{R}_1=\text{H}$ 又は CH_3 、 $\text{R}_2=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=8\sim 18$ の整数)

【0028】

変性ポリプロピレン系ランダム共重合体中における、不飽和カルボン酸誘導体及び/またはその無水物(A)のグラフト重量は、0.1~20重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5~15重量%であり、特に好ましくは1~10重量%である。この範囲よりもグラフト重量が少ないとコーティング組成物の被着体に対する接着性が低下する。また、逆に多すぎると未反応物が多く発生するため好ましくない。(メタ)アクリル酸化合物(B)のグラフト重量は、0.1~30重量%が好ましい。この範囲よりもグラフト重量が少ないと変性ポリプロピレン系ランダム共重合体の他樹脂との相溶性、付着力が低下する。また、逆に多すぎると、反応性が高い為に超高分子量体を形成して溶融粘度が増加し、ポリプロピレン骨格にグラフトしないホモポリマーやコポリマーの生成量が増加するため好ましくない。より好ましくは、0.5~20重量%である。

【0029】

変性ポリプロピレン系ランダム共重合体を得る方法は、公知の方法で行うことが可能である。例えば、ポリプロピレン系ランダム共重合体をトルエン等の溶剤に加熱溶解し、上記化合物を添加する溶液法や、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用して溶融したポリプロピレン系ランダム共重合体に上記化合物を添加する溶融法等が挙げられる。添加に際しては逐次添加しても一括添加してもかまわない。又、使用する目的に応じて不飽和カルボン酸誘導体及び/またはその無水物のグラフト効率向上のために、反応助剤として、スチレン、*o*-、*p*-、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン等を添加することもできる。

【0030】

変性ポリプロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量は、15,000~200,000である。15,000より小さいと非極性基材への付着力や凝集力が劣り、200,000より大きいと水性樹脂組成物製造時の溶融粘度の増加により作業性が低下する。

【0031】

尚、重量平均分子量の測定法としては、公知の方法、例えばGPC法、光散乱法等により求めることができるが、本発明における分子量は、GPC法で測定した分子量である。また、不飽和カルボン酸誘導体及び/またはその酸無水物(A)のグラフト重量%はアルカリ滴定法により求められるが、誘導体が酸基を持たないエステル等の場合は、FT-IRにより求められる。本発明では、グラフト重量%をアルカリ滴定法が適用可能である場合にはアルカリ滴定法で求め、そうでない場合にはFT-IRにより求める。

【0032】

塩基性物質は変性ポリオレフィン樹脂組成物中の酸成分を中和し、水に分散させることを目的として添加する。本発明における水性樹脂組成物のpHは6以上になることが望まし

く、特に $\text{pH}=6\sim 10$ が好ましい。 $\text{pH}=6$ 以下では中和が不十分であるために変性ポリオレフィン樹脂が水に分散しない、あるいは分散しても経時で沈殿・分離が生じ、貯蔵安定性が悪化するので好ましくない。また、 $\text{pH}=10$ 以上では、他成分との相溶性や作業上の安全性に問題を生じる。塩基性物質として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等があり、好ましくはアンモニア、トリエチルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリンが挙げられる。その使用量は変性ポリオレフィン樹脂組成物の酸成分の量より任意に添加できるが、水性樹脂組成物の pH が6以上、好ましくは $\text{pH}6\sim 10$ になるように添加しなくてはならない。

【0033】

また、界面活性剤としてアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、メチルタウリル酸塩、スルホコハク酸塩、エーテルスルホン酸塩、エーテルカルボン酸塩、脂肪酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アルキルアミノオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシアルキルキレン多環フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート等があり、好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンが挙げられる。その使用量は変性ポリオレフィン樹脂組成物に対して0～30重量部であり、30重量部よりも多い場合は水性樹脂組成物を形成するのに十分な量以上の乳化剤が系内に存在することになり、付着力を著しく低下させ、また、乾燥被膜とした際に可塑効果、ブリード現象を引き起こし、ブロッキングが発生してしまう。

【0034】

本発明における水性樹脂組成物の平均粒子径は300nm以下であることが好ましい。300nm以上であると、水性樹脂組成物の貯蔵安定性や他樹脂との相溶性が悪化し、更に、基材への付着性、耐ガソール性、耐水性、耐ブロッキング性等の被膜物性が低下する。また、粒子径は限りなく小さくすることが可能であるが、この場合、一般的には乳化剤の添加量が多くなり、基材への付着性、耐水性、耐ガソール性等の被膜物性が低下する。本発明における平均粒子径はゼータサイザーを用いた粒度分布測定により得られたものである。

【0035】

水性樹脂組成物の製造方法は公知の強制乳化法、転相乳化法、D相乳化法、ゲル乳化法等のいずれの方法でも構わず、使用機器は攪拌羽根、ディスパー、ホモジナイザー等による単独攪拌及びこれらを組み合わせた複合攪拌、サンドミル、多軸押出機の使用が可能である。しかしながら、水性樹脂組成物の平均粒子径を300nm以下にするためには、転相乳化法あるいは高いシア力を持つ複合攪拌、サンドミル、多軸押出機等を用いる方法が好ましい。

【0036】

本発明では、用途、目的に応じて前記水性樹脂組成物に架橋剤を用いても構わない。架橋剤とは、変性ポリオレフィン樹脂、界面活性剤、塩基性物質等に存在する水酸基、カルボキシル基、アミノ基等活性水素と反応し架橋構造を形成する化合物を意味し、それ自体水溶性でもよいし、何らかの方法で水に分散されているものでもよい。具体例として、ブ

ロックイソシアネート化合物、脂肪族または芳香族のエポキシ化合物、アミン系化合物、アミノ樹脂等が挙げられる。

【0037】

架橋剤の添加方法は特に限定されるものではない。例えば、水性化工工程途中で配合してもよいし、水性化後に添加してもよい。

【0038】

この他本発明の水性樹脂組成物には、用途により水性アクリル樹脂、水性ウレタン樹脂、低級アルコール類、低級ケトン類、低級エステル類、防腐剤、レベリング剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、金属塩、酸類等を配合できる。

【実施例】

【0039】

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、試作例中に示した重量平均分子量およびグラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂組成物を大量のメタノールにて洗浄した後、測定した。

【0040】

[試作例1]

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（日本ポリプロ株式会社製 MFR=7.0g/10min Tm=125℃）100重量部、無水イタコン酸8重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド3重量部を160℃に設定した二軸押出機を用いて反応した。押出機内にて脱気も行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリプロピレン樹脂組成物の重量平均分子量は98,000、Mw / Mnが2.7、無水イタコン酸のグラフト重量は5.8重量%であった。

【0041】

[試作例2]

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（クラリアント・ジャパン株式会社製 重量平均分子量55,000、Tm=70℃）100重量部、無水マレイン酸8重量部、メタクリル酸メチル8重量部、ジクミルパーオキサイド3重量部を、180℃に設定した二軸押出機を用いて反応した。押出機内にて脱気も行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリプロピレン樹脂は、重量平均分子量が58,000、分子量分布（Mw / Mn）が2.6、無水マレイン酸のグラフト重量が5.7重量%、メタクリル酸メチルのグラフト重量が6.4重量%であった。

【0042】

[試作例3]

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（日本ポリプロ株式会社製 MFR=7.0g/10min Tm=125℃）100重量部、無水イタコン酸8重量部、メタクリル酸ステアрил8重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド3重量部を180℃に設定した二軸押出機を用いて反応した。押出機内にて脱気も行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリプロピレン樹脂組成物の重量平均分子量は75,000、Mw / Mnが3.0、無水イタコン酸のグラフト重量は6.1重量%、メタクリル酸ステアрилのグラフト重量は6.2重量%であった。

【0043】

[試作例4]

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（日本ポリプロ株式会社製 MFR=7.0g/10min Tm=125℃）100重量部、無水マレイン酸8重量部、アクリル酸2重量部、メタクリル酸シクロヘキシル2重量部、メタクリル酸トリデシル2重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド3重量部を160℃に設定した二軸押出機を用いて反応した。押出機内にて脱気も行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリプロピレン樹脂組成物の重量平均分子量は133,000、Mw / Mnが3.2、無水マレイン酸のグラフト重量は5.8重量%、アクリル酸のグラフト重量が1.2重量%、メタクリル酸シクロヘキシルのグラフト重量が1.3重量%、メタクリル酸トリデシルのグラフト重量が1.0

重量%であった。

【0044】

[試作例5]

試作例1においてメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体のかわりにチーグラ-ナッタ触媒を用いて製造したプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン成分72モル%、エチレン成分7モル%、ブテン成分21モル%、重量平均分子量120,000、 $T_m=100^{\circ}\text{C}$)を原料樹脂として、同様の変性反応を行い、重量平均分子量が82,000、分子量分布(M_w / M_n)が5.5、無水イタコン酸のグラフト重量は5.2重量%の変性プロピレン樹脂組成物を得た。

【0045】

[試作例6]

試作例2においてメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体のかわりにチーグラ-ナッタ触媒を用いて製造したプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000、 $T_m=70^{\circ}\text{C}$)を原料樹脂として、同様の変性反応を行い、重量平均分子量が55,000、分子量分布(M_w / M_n)が6.4、無水マレイン酸のグラフト重量が5.9重量%、メタクリル酸メチルのグラフト重量が6.3重量%の変性プロピレン樹脂組成物を得た。

【0046】

[試作例7]

試作例3においてメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体のかわりにチーグラ-ナッタ触媒を用いて製造したプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000、 $T_m=70^{\circ}\text{C}$)を原料樹脂として、同様の変性反応を行い、重量平均分子量が57,000、分子量分布(M_w / M_n)が7.2、無水イタコン酸のグラフト重量は6.0重量%、メタクリル酸ステアリのグラフト重量は5.9重量%の変性プロピレン樹脂組成物を得た。

【0047】

[試作例8]

試作例4においてメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体のかわりにチーグラ-ナッタ触媒を用いて製造したプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン成分72モル%、エチレン成分7モル%、ブテン成分21モル%、重量平均分子量120,000、 $T_m=100^{\circ}\text{C}$)を原料樹脂として、 190°C に設定した二軸押出機を用いて同様の変性反応を行い、重量平均分子量が140,000、分子量分布(M_w / M_n)が6.2、無水マレイン酸のグラフト重量は6.6重量%、アクリル酸のグラフト重量が1.4重量%、メタクリル酸シクロヘキシルのグラフト重量が1.6重量%、メタクリル酸トリデシルのグラフト重量が1.2重量%の変性プロピレン樹脂組成物を得た。

【0048】

[試作例9]

試作例3においてメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の種類を(サンアロマー株式会社製 MFR=45.0g/10min $T_m=148^{\circ}\text{C}$)に替えて、同様の変性反応を行い、重量平均分子量は220,000、 M_w / M_n が2.8、無水イタコン酸のグラフト重量は5.8重量%、メタクリル酸ステアリのグラフト重量は6.2重量%の変性プロピレン樹脂組成物を得た。

【0049】

[実施例1]

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中に、試作例1で得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物100重量部、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩10重量部を添加し、 120°C で30分混練した。次に、ジメチルエタノールアミン10重量部を5分かけて添加し、5分保持した後、 90°C の

イオン交換水 300 重量部を 40 分かけて添加した。引き続き、室温まで攪拌しながら冷却し、水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 30 重量%、 $\text{pH}=7.5$ で、粘度は $47 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 122 nm であった。

【0050】

[実施例 2]

試作例 2 にて得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 100 重量部を、界面活性剤をポリオキシエチレンアルキルアミン 10 重量部に替え、実施例 1 と同様の操作で水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 30 重量%、 $\text{pH}=7.9$ で、粘度は $76 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 86 nm であった。

【0051】

[実施例 3]

試作例 3 にて得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 300 重量部を、界面活性剤をポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩 10 重量部に替え、実施例 1 と同様の操作で水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 50 重量%、 $\text{pH}=6.8$ で、粘度は $136 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 75 nm であった。

【0052】

[実施例 4]

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた 4 つ口フラスコ中に、試作例 4 で得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 100 重量部、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルアミン 10 重量部、メチルシクロヘキサン 18 重量部を添加し、 120°C で 30 分混練した。次に、モルホリン 10 重量部を 5 分かけて添加し、5 分保持した後、 90°C のイオン交換水 300 重量部を 40 分かけて添加した。減圧処理を行い、メチルシクロヘキサンを除去した後、室温まで攪拌しながら冷却し、水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 30 重量%、 $\text{pH}=7.9$ で、粘度は $70 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 110 nm であった。

【0053】

[比較例 1]

試作例 5 にて得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 100 重量部を実施例 1 と同様の操作で水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 30 重量%、 $\text{pH}=7.3$ で、粘度は $75 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 108 nm であった。

【0054】

[比較例 2]

試作例 6 にて得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 100 重量部を実施例 2 と同様の操作で水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 30 重量%、 $\text{pH}=7.9$ で、粘度は $108 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 92 nm であった。

【0055】

[比較例 3]

試作例 7 にて得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 300 重量部を、界面活性剤をポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩 10 重量部に替え、実施例 2 と同様の操作で水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 50 重量%、 $\text{pH}=6.8$ で、粘度は $279 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 86 nm であった。

【0056】

[比較例 4]

試作例 8 にて得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 100 重量部を実施例 4 と同様の操作で水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 30 重量%、 $\text{pH}=7.9$ で、粘度は $132 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 191 nm であった。

【0057】

[比較例 5]

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた 4 つ口フラスコ中に、試作例 9 で得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 100 重量部、界面活性剤としてポリオキシエ

チレンアルキルエーテル硫酸塩 10 重量部、トルエン 25 重量部を添加し、155℃で30分混練した。次に、モルホリン 10 重量部を5分かけて添加し、5分保持した後、90℃のイオン交換水 300 重量部を40分かけて添加し水性化を試みたが、熔融粘度が非常に高く、水性樹脂組成物を得るに至らなかった。

【0058】

[比較例 6]

試作例 3 にて得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物 100 重量部を、界面活性剤の添加量を 2 重量部に替え、実施例 3 と同様の操作で水性樹脂組成物を得た。水性樹脂組成物の固形分は 30 重量%、pH=6.7 で、粘度は 237 mPa*s/25℃であり、平均粒子径は 342 nm であった。

【0059】

上記、実施例 1~4、比較例 1~6 で得られた水性樹脂組成物について、以下の試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【0060】

[試験方法]

[試験 1: 耐ブロッキング性試験]

表面処理されていないポリプロピレンフィルムに #7 のマイヤーバーを用いて水性樹脂組成物を塗布し、室温で 15 時間乾燥した。被膜面が重なるように試験片を折り曲げ、指で軽く押さえた後で引き剥がし、その剥がれ易さから耐ブロッキング性を評価した。

【0061】

[試験 2: 付着性試験]

水性樹脂組成物を超高剛性ポリプロピレン板に乾燥被膜厚 10 μ m 以上 15 μ m 以下となるようにスプレー塗装し、70℃で30分乾燥させた。試験片を室温で3日間静置した後、塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、1mm間隔で100個の碁盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180度方向に5回引き剥がし、残存する碁盤目の数を数えた。

【0062】

[試験 3: ヒートシール強度試験]

表面処理されていないポリプロピレンフィルムまたは PET フィルムに #7 のマイヤーバーを用いて水性樹脂組成物を塗布し、室温で 15 時間乾燥した。被膜面を重ね合わせ、No. 296 ヒートシールテスター (安田精機製作所) を用いて 1.5 Kg/cm²、90℃、10 秒間の条件でヒートシールを行った。各試験片を 1.5 cm の幅になるように切断し、引っ張り試験機を用いて 5 kg、100 mm/min の条件で引き剥がし、その剥離強度を測定した。3 回試験を行って、その平均値を結果とした。

【0063】

[試験 4: 貯蔵安定性試験]

水性樹脂組成物を室温にて保存し、3ヶ月後の様子を観察した。

【0064】

[試験 5: 相溶性試験]

水性化ポリウレタンを固形分比で 1:1 になるように配合し、十分攪拌したものを室温で 30 日間保存し、溶液性状を確認した。

【0065】

【表 1】

試料	耐ブロッキング性	付着性 X/100	ヒートシール強度 (gf/mm)		貯蔵安定性	相溶性
			PP	PET		
実施例 1	○	100	720	580	○	×
2	○	100	820	690	○	○
3	○	100	940	760	○	○
4	○	100	970	750	○	○
比較例 1	×	80	690	510	○	×
2	×	40	680	450	○	○
3	×	60	710	530	×	○
4	×	70	780	500	○	○
5	水性樹脂組成物が得られず					
6	○	85	750	590	×	×

【0066】

注) 耐ブロッキング性

○: ブロッキング無 ×: ブロッキング有

貯蔵安定性

○: 良好 ×: 沈降、分離有

相溶性

○: 良好 ×: 二層分離

【0067】

[表 1 のまとめ]

メタロセン触媒を用いて製造した共重合体のうち、グラフト変性時に(メタ)アクリル酸を添加したものについては、全ての評価項目で良好な結果を得た。(メタ)アクリル酸を添加しないものについても、相溶性以外の評価項目で良好な結果を得た。メタロセン触媒の代わりチーグララー・ナッタ触媒を用いると、耐ブロッキング性、付着性、ヒートシール強度が、著しく低下した。また、メタロセン触媒を用いても、共重合体の重量平均分子量が20万以上、融点135℃以上だと、水性化を試みても熔融粘度が高く、水性樹脂組成物を得ることができなかった。比較例6の結果が示すように、平均粒子径が300nmを越えると耐ブロッキング性、付着性、ヒートシール強度の結果はよいものの、貯蔵安定性、相溶性が劣った。

【0068】

[試験6: プライマー試験]

実施例1~4、比較例1~6で得られた水性樹脂組成物について、それぞれ固形分が10重量%になるように調整し、超高剛性ポリプロピレン板に乾燥被膜が10以上15μm以下になるようにスプレー塗装し、60℃で30分間乾燥を行った。次に2液型上塗り白塗料を乾燥被膜厚が45以上50μm以下になるようにスプレー塗装し、15分室温に静置した後、70℃で30分強制乾燥した。試験片を3日間静置した後、以下の試験を行った。結果を表2に示す。

【0069】

・付着性試験

前記と同様の碁盤目試験を行った。

【0070】

・耐水性試験

試験片を40℃の温水に240時間浸漬し、塗膜の状態を目視にて観察し、さらに碁盤目試験による付着試験を行った。

【0071】

・耐ガソリン性試験

各塗膜表面に素地に達するスクラッチ(×印)をカッターナイフで入れ、ガソリンに浸漬し塗膜の状態を目視にて観察した。

【0072】

・耐ガソール性試験

各塗膜表面に素地に達するスクラッチ（×印）をカッターナイフで入れ、ガソリンとエタノールを9/1（vol/vol）に混合した溶液に浸漬し塗膜の状態を目視にて観察した。

【0073】

【表2】

試料	付着性試験	耐水性試験	耐ガソリン性試験	耐ガソール性試験
実施例 1	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし	2時間浸漬後 異常なし
2	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし	2時間浸漬後 異常なし
3	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし	2時間浸漬後 異常なし
4	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし	2時間浸漬後 異常なし
比較例 1	80/100	ブリスター発生 20/100	2時間浸漬後 ブリスター発生	2時間浸漬後 ブリスター発生
2	45/100	ブリスター発生 30/100	2時間浸漬後 ブリスター発生	2時間浸漬後 ブリスター発生
3	60/100	ブリスター発生 45/100	2時間浸漬後 ブリスター発生	2時間浸漬後 ブリスター発生
4	70/100	ブリスター発生 55/100	2時間浸漬後 ブリスター発生	2時間浸漬後 ブリスター発生
5	水性樹脂組成物が得られず			
6	40/100	ブリスター発生 35/100	2時間浸漬後 ブリスター発生	2時間浸漬後 ブリスター発生

【0074】

[表2のまとめ]

メタロセン触媒を用いて製造した共重合体については、全ての評価項目で良好な結果を得た。メタロセン触媒の代わりチーグラマー・ナッタ触媒を用いると、全ての評価項目の結果が悪かった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明の目的は、非極性基材、特に難付着性あるいは表面処理されていない非極性基材に対する付着性が優れ、融点が低く低温焼付やハイソリッド化に適し、かつ耐ブロッキング性、耐水性、耐ガソール性、他樹脂との相溶性の良好な非塩素系変性ポリオレフィン水性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

メタロセン系触媒の共存下に得られたことを特徴とする融点が50～135℃のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物（A）でグラフト変性された重量平均分子量が15,000～200,000の変性プロピレン系ランダム共重合体組成物であり、かつこの組成物中に（A）が、0.2～50重量%含有されていることを特徴とする変性ポリオレフィン水性樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-157711
受付番号	50400889263
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 5月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 5月27日

特願 2 0 0 4 - 1 5 7 7 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 3 6 8 0 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区五番町 5 番地 1

氏 名

日本製紙ケミカル株式会社